

10/642, 281

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-196104

(P2001-196104A)

(43) 公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(51) Int.Cl.
H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

識別記号

F I
H 01 M 14/00
H 01 L 31/04

テ-コ-ト(参考)
P 5 F 0 5 1
Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21) 出願番号

特願2000-1950 (P2000-1950)

(22) 出願日

平成12年1月7日 (2000.1.7)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 柳澤 崑浩

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100094466

弁理士 友松 英爾 (外1名)

F ターム(参考) 5F051 AA14

5H032 AA06 AS16 BB02 BB05 EE02

EE16 HH04

(54) 【発明の名称】 光電変換素子、該素子の製造方法および多孔性酸化チタン半導体電極

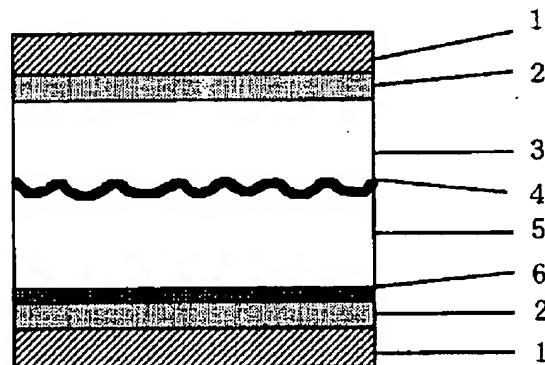
(57) 【要約】

【課題】 従来の光電変換素子に比較して、より高い光電変換効率の光電変換素子、該素子の製造方法、および多孔性酸化チタン半導体電極の提供を目的とする。

【解決手段】 1. 多孔性酸化チタン半導体電極とその表面に吸着した色素と酸化還元対を有する電解液5と対向電極6とからなる光電変換素子において、多孔性酸化チタン半導体電極3を構成する酸化チタンが、少なくとも2種類の異なる平均一次粒径の混合物であることを特徴とする光電変換素子。

2. 多孔性酸化チタン半導体電極を構成する酸化チタンの一次粒径の分布が二つの極大を持つように少なくとも2種類の異なる平均一次粒径の酸化チタンを混合して塗布液を調整し、該塗布液を基板に塗布した後焼成し、多孔性酸化チタン薄膜を作製することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

3. 2種類の異なる平均一次粒径の混合物を含有して構成されることを特徴とする光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性酸化チタン半導体電極とその表面に吸着した色素と酸化還元対を有する電解液と対向電極とからなる光電変換素子において、多孔性酸化チタン半導体電極を構成する酸化チタンが一次粒径の分布において二つの極大値を持つものであることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。

【請求項3】 二つの極大値がそれぞれ $10\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$ (A粒径) と $25\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ (B粒径) で、かつA粒径<B粒径であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項4】 多孔性酸化チタン半導体電極を構成する酸化チタンの一次粒径の分布が二つの極大を持つように少なくとも2種類の異なる一次粒径の酸化チタンを混合して塗布液を調整し、該塗布液を基板に塗布した後焼成し、多孔性酸化チタン薄膜を作製することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項5】 一次粒径の分布において二つの極大値を持つ酸化チタンを含有して構成されることを特徴とする光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極。

【請求項6】 酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする請求項5記載の光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極。

【請求項7】 二つの極大値がそれぞれ $10\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$ (A粒径) と $25\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ (B粒径) で、A粒径<B粒径であることを特徴とする請求項5～6のいずれかに記載の光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多孔性酸化チタン半導体電極、該電極表面に吸着した色素、酸化還元対を有する電解液および対向電極を少なくとも有して構成される光電変換素子、該光電変換素子の製造法および光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池にはいくつかの種類があるが、実用化されているものはシリコン半導体の接合を利用したダイオード型のものがほとんどである。これらの太陽電池は現状では製造コストが高く、このことが普及を妨げる要因となっている。低コスト化の可能性から色素増感型湿式太陽電池が古くから研究されているが、最近、Graetzelらがシリコン太陽電池に匹敵する性能を有するものを発表〔J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382、および特第264194号公報〕したことにより、実用化への期待が高まっている。色素増感型湿式太陽電池の基本構造は、金属酸化物半導体電極とその表面に吸着した色素と酸化還元対を有

する電解質と対向電極とからなる。Graetzelらは酸化チタン (TiO_2) 等の金属酸化物半導体電極を多孔質化して表面積を大きくしたことおよび色素としてルテニウム錯体を単分子吸着させたことにより光電変換効率を著しく向上させた。

【0003】 その後、さらに特性を向上させるべくいくつかの考案がなされている。例えば、特開平9-237641号公報では金属酸化物半導体として酸化ニオブ (Nb_2O_5) を用いることにより、開放電圧が大きくなるとされている。また、特開平8-81222号公報では TiO_2 電極膜の表面をエッチング処理することにより、格子欠陥や不純物が除去され、変換効率が向上するとされている。一般に色素増感型湿式太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、多孔性金属酸化物半導体電極の表面積を大きくし吸着色素量を増やすことにより光の吸収量を大きくすることが重要とされている。そのため一次粒径の小さい酸化チタンから作製される多孔性酸化チタン薄膜ほど比表面積が大きくなるわけであるが、同時に空孔も小さくなってしまうために電解液中の酸化還元対の拡散が妨げられてしまうという問題があり、また光透過性も低くなってしまい光吸収に寄与する部分が制限されてしまうという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題はこのような問題点を解決し、従来に比較してより高い光電変換効率の光電変換素子および該光電変換素子の製造法さらにはこれら光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決するために検討した結果、以下の手段により、多孔性酸化チタン薄膜の比表面積を大きくしつつ、かつより多くの光吸収と電解液中の酸化還元対の拡散を可能にすることあるいは吸収した光子を電子に変換する量子効率を向上させることによって光電変換効率が向上することを見出し、本発明に到達した。

【0006】 本発明の第1は、多孔性酸化チタン半導体電極とその表面に吸着した色素と酸化還元対を有する電解液と対向電極とからなる光電変換素子において、多孔性酸化チタン半導体電極を構成する酸化チタンが一次粒径の分布において二つの極大値を持つものであることを特徴とする光電変換素子にある（請求項1に対応）。本発明における光電変換素子の構成要素である前記の一次粒径の分布において二つの極大値を持つ多孔性酸化チタンの薄膜は次のようにして得ることができる。結晶酸化チタンが焼結により結合して多孔性酸化チタン薄膜を形成するのであるが、その結晶酸化チタンとして一次粒径の異なる少なくとも2種類以上の酸化チタンを使用する。一次粒径が 20 nm 程度の大きさの酸化チタンから得られる多孔性酸化チタン薄膜では光透過性は良いが、

得られる多孔性酸化チタン薄膜の比表面積は小さく高い光電変換効率を得るには不十分である。一方、一次粒径が10 nm以下の結晶酸化チタンから得られる多孔性酸化チタン薄膜では光散乱が強いために光透過性が低く、光を吸収できる部分が非常に制限されてしまう。また、空孔も小さくなってしまうために電解液中の酸化還元対の拡散が妨げられてしまう。このような一次粒径の大きさにより異なる特徴を持つ酸化チタンを混合して多孔性酸化チタン薄膜を形成することで、比表面積が大きい中に一次粒径が大きく空孔が確保された部分が所々に存在することにより、イオンの拡散しやすさが増し、光透過性も良くなる。従って光電変換効率の高い酸化チタン薄膜が得られることになる。

【0007】本発明の第2は、酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする前記第1の光電変換素子にある（請求項2に対応）。すなわち、本発明の光電変換素子の構成要素である多孔性酸化チタン薄膜を構成する酸化チタンとして、光触媒活性の高いアナターゼ型酸化チタンを用いることにより、光子から電子への変換量子効率が高く、したがってより光電変換特性の優れた多孔性酸化チタン薄膜を得ることができる。

【0008】本発明の第3は、二つの極大値がそれぞれ10 nm±5 nm（A粒径）と25 nm±10 nm（B粒径）で、A粒径<B粒径であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の光電変換素子にある（請求項3に対応）。すなわち、本発明の光電変換素子の構成要素である多孔性酸化チタン薄膜を形成する2種類の酸化チタンの一次粒径の組み合わせは、10±5 nm（A粒径）と25±10 nm（B粒径）で、かつA粒径<B粒径であることが好ましい。A粒径が5 nmよりも小さいと、酸化チタン同士の二次凝集力が大きく分散しにくいので多孔性酸化チタン薄膜を形成することが困難となる。またA粒径が15 nmよりも大きいと多孔性酸化チタン薄膜の比表面積を大きくすることができないので光吸収量が少なくなってしまう。また、B粒径が15 nmよりも小さいと光透過性が低く、光を吸収できる部分が非常に制限されてしまう。また、空孔も小さくなってしまうために電解液中の酸化還元対の拡散が妨げられてしまう。B粒径が35 nmよりも大きいと多孔性酸化チタン薄膜の比表面積が小さくなるので光の吸収効率が落ちる。

【0009】本発明の第4は、多孔性酸化チタン半導体電極を構成する酸化チタンの一次粒径の分布が二つの極大を持つように少なくとも2種類の異なる一次粒径の酸化チタンを混合して塗布液を調整し、該塗布液を基板に塗布した後焼成し、多孔性酸化チタン薄膜を作製することを特徴とする光電変換素子の製造方法にある（請求項4に対応）。

【0010】本発明の第5は、一次粒径の分布において二つの極大値を持つ酸化チタンを含有して構成されるこ

とを特徴とする光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極にある（請求項5に対応）。

【0011】本発明の第6は、酸化チタンの結晶型がアナターゼ型であることを特徴とする前記第5記載の光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極にある（請求項6に対応）。

【0012】本発明の第7は、二つの極大値がそれぞれ10 nm±5 nm（A粒径）と25 nm±10 nm（B粒径）で、A粒径<B粒径であることを特徴とする前記第5～6の光電変換素子用多孔性酸化チタン半導体電極にある（請求項7に対応）。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図1を用いて説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】実施の形態1

本発明の光電変換素子の構成

図1において、1はガラス等の基板、2はITO、SnO₂:F、ZnO:A1等からなる透明導電膜、3は酸化チタン薄膜、4はルテニウムビピリジル、亜鉛ポリフィリン、銅フタロシアニン、クロロフィル、ローズベンガル、エオシン等の色素、5はI⁻/I₃⁻、Br⁻/Br₃⁻等の酸化還元対を有する電解液、6はPt等からなる対向電極である。光は図の上方から入射する。

【0015】実施の形態2

前記実施の形態1の光電変換素子の製造方法

基板1上にスパッタリング法、CVD法、等により透明導電膜2を形成したものを2枚用意する。基板1には、ガラスなどを使用することができる。また、透明導電膜

2としては上記の基板1上に金属あるいはITOやSnO₂:F等の層を設けたものが適用できる。透明導電膜2は集電体として機能するためシート抵抗が50 Ω/□以下、好ましくは10 Ω/□以下とするのが望ましい。酸化チタン薄膜3は一次粒径の異なる酸化チタンの粉末あるいはゾルを水に均一分散した塗布液を調製し、透明導電膜2を形成した基板上に塗布される。結晶酸化チタンの結晶型はアナターゼ型が光触媒活性の点から好ましい。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでも良いし、あるいは酸化チタンアルコキシドを加水分解する等の公知の方法によって所望の粒径のものを作っても良い。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、塗布液調製時に乳鉢やボールミル等を使用して粒子の粉碎を行うことが好ましい。このとき二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセトンなどを添加することができる。

【0016】塗布液には基板に対する成膜性を上げるために界面活性剤を加えることができる。界面活性剤は、水に対する溶解性が高く、塗布液の表面張力を下げるものであればよい。具体的にはアルキルカルボン酸塩、ア

ルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸塩、などの陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、アルキル第4級アノニウム塩、などの陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキル及びアリールエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤が挙げられる。前記各界面活性剤は、単独で使用しても、2種類以上を混合して用いても良い。また、エチレングリコール等のグリコール類や水溶性高分子などを添加して塗布液の粘性を制御することもできる。上記の塗布液を基板に塗布するためには、例えばワイヤーバーやブレード、ディッピング、スプレー塗布等の公知の方法が利用できる。焼成後の多孔性酸化チタン薄膜の膜厚は1～50μm程度が好ましい。塗布液を基板に塗布した後、空気中で加熱焼成することにより酸化チタン薄膜3を形成する。焼成温度は400～600°Cの範囲が好ましい。酸化チタン薄膜3が得られたら、次に増感色素、例えばルテニウムビピリジル4を吸着させる。酸化チタン薄膜に色素を吸着させるには酸化チタン半導体電極を、水、アルコール、トルエン等の溶媒に該色素を溶かした溶液中に浸漬すればよい。色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基等の官能基を有すると、酸化チタン表面に該色素が化学的に固定されるため好ましい。代表的なものとして[ルテニウム(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)2(イソチオシアナト)2]で表されるルテニウム錯体がある。

【0017】前記のもう一方のSnO₂：F膜上にはスパッタリング法、蒸着法、電気化学的方法等により例えばPt(微粒子)層6を形成する。その膜厚は1～50nm程度が好ましい。上記のように形成された一対の基板をスペーサーを介して重ね合わせた後、例えばI⁻ / I₃⁻酸化還元対を有する電解液5を注入し、シール剤で封止する。電解質溶液としてはエチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒にヨウ素とテトラブロビルアンモニウムアイオダイドやヨウ化カリウムの組合せといった酸化還元対を加えたもの等が好適に使用できる。このようにして形成されたセルには紫外線を吸収する部材として、例えばCeO₂等を含む鉛ガラス(市販のL-40、L-42等のシャープカットフィルターを用いてもよい)を光の入射側に貼り合わせてもよい。これにより酸化チタン自身の光吸収による活性化による増感色素の劣化を防ぎ、セルの長期安定性を向上させることが可能となる。

【0018】

【実施例】本発明を以下の実施例により説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】実施例1

2枚のガラス基板のそれぞれの片側面にゾルゲル法によりSnO₂：F膜2をシート抵抗が10Ω/□となるよう形成した。このうち基板1の1枚についてはSnO₂

：F膜2上にヘキサクロロ白金酸の電気分解により光透過性のPt膜2を形成した。また、平均一次粒径20nmおよび8nmの2種類のアナターゼ型酸化チタン粉末(石原テクノ)各1.5gに水10mlとアセチルアセトン0.2mlを加え、乳鉢で酸化チタン粉末の凝集を解くようにして混合し、これに界面活性剤であるポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(和光純薬)を1v0.1%加えて塗布液を調製した。この塗布液を上記ガラス基板1上に塗布し(面積0.5cm²)、30分間自然乾燥の後、450°Cで30分間加熱焼成し膜厚約10μmの酸化チタン半導体電極を得た。この多孔質酸化チタン半導体電極を[ルテニウム(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン)2(イソチオシアナト)2]で表されるルテニウム錯体のエタノール溶液中に浸漬し、10分間還流してTiO₂電極表面にルテニウム錯体を吸着させた。

【0020】これらの両基板をビーズまたはロッド状の絶縁性スペーサーを介して、約10μmの間隙を保って重ね合わせ、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒にヨウ素とテトラブロビルアンモニウムアイオダイドを加えた酸化還元電解質溶液を注入した後、エポキシ系接着剤でシールした。さらにガラス基板上に真空蒸着法によりPt膜(面積1cm²)を膜厚100nmに堆積したものを2cmのスペーサーを介して重ね合わせ、エポキシ系接着剤でシールした。この光電変換素子の疑似太陽光照射下(AM1.5、100mW/cm²)における光電変換効率は7.9%であった。

【0021】比較例1

酸化チタンとして平均一次粒径が20nmのアナターゼ型酸化チタンのみを用いた以外は実施例1と同様にセルを作製したところ、この光電変換素子の疑似太陽光照射下(AM1.5、100mW/cm²)における光電変換効率は7.5%であった。

【0022】比較例2

酸化チタンとして平均一次粒径が8nmのアナターゼ型酸化チタンのみを用いた以外は実施例1と同様にセルを作製したところ、この光電変換素子の疑似太陽光照射下(AM1.5、100mW/cm²)における光電変換効率は7.0%であった。

【0023】

【発明の効果】1. 請求項1

比表面積の増大と光吸収量の増大、イオン拡散の確保が両立し、光電変換効率が向上した光電変換素子が得られた。

2. 請求項2

光触媒活性が増大し、光電変換効率が向上した光電変換素子が得られた。

3. 請求項3

2種類の酸化チタンの平均一次粒径が10±5nmと25±10nmの組み合わせであることにより、比表面積

の増大と光吸収量の増大、ならびにイオン拡散の確保が両立することにより光電変換効率が向上した光電変換素子が得られた。

4. 請求項4

比表面積の増大と光吸収量の増大、イオン拡散の確保が両立し、光電変換効率が向上した光電変換素子の製造方法が得られた。

5. 請求項5～7

請求項1～3の光電変換素子に好適な多孔性酸化チタン半導体電極である。

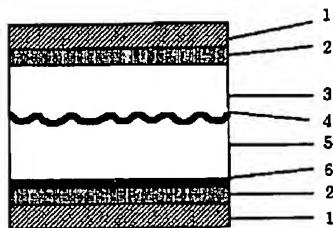
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光電変換素子の一例の構成を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

1	基板
2	透明導電膜
3	酸化チタン薄膜
4	色素
5	酸化還元対を有する電解液
10	6 対向電極

【図1】



PAT-NO: JP02001196104A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001196104 A
TITLE: PHOTOELECTRIC TRANSDUCER, ITS
MANUFACTURING METHOD AND
POROUS TITANIUM OXIDE SEMICONDUCTOR
ELECTRODE
PUBN-DATE: July 19, 2001

INVENTOR-INFORMATION:
NAME YANAGISAWA, MASAHIRO COUNTRY N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME RICOH CO LTD COUNTRY N/A

APPL-NO: JP2000001950
APPL-DATE: January 7, 2000
INT-CL (IPC): H01M014/00, H01L031/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transducer of higher photoelectric conversion efficiency and its manufacturing method compared with that of a traditional photoelectric transducer, and provide a porous titanium oxide semiconductor electrode.

SOLUTION: 1. The photoelectric transducer is composed of the porous titanium oxide semiconductor electrode, a pigment which is adsorbed on the surface of the electrode, an electrolyte 5 having a redox pair and a counter

electrode 6. The titanium oxide constituting porous titanium oxide semiconductor electrode 3 is a mixture of at least two kinds particles having different average primary particle sizes. 2. This is a manufacturing method of photoelectric transducer in which an application solution is prepared by mixing at least two kinds of particles having different average primary particle sizes so that the distribution of primary particle size of titanium oxide constituting porous titanium oxide semiconductor electrode has two local maximums, and after the coating solution is coated on the base board, it is baked and the porous titanium oxide thin film is prepared. 3. This is the porous titanium oxide semiconductor electrode for the photoelectric transducer constituted by including the mixture of two kinds of particles having different average primary particle sizes.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO